



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Plasmonic Enhancement and Quenching in Tip-Enhanced Fluorescence Microscopy         |
| Author(s)    | Yu, Jun   |
| Citation     | 大阪大学, 2013, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/27586">https://hdl.handle.net/11094/27586</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【107】

|               |  |
|---------------|--|
| 氏 名           | 余 俊 (JUN YU)   |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工学)   |
| 学 位 記 番 号     | 第 2 6 1 7 3 号  |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 25 年 3 月 25 日   |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>工学研究科精密科学・応用物理学専攻  |
| 学 位 論 文 名     | Plasmonic Enhancement and Quenching in Tip-Enhanced Fluorescence Microscopy<br>(先端増強蛍光顕微鏡におけるプラズモニック電場増強と消光) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 河田 聡<br>(副査)<br>教 授 パルマ ブラバット 教 授 菅原 康弘<br>教 授 小林 慶裕 基礎工学研究科准教授 橋本 守                             |

論 文 内 容 の 要 旨

Fluorescence is the emission of light by a substance that has absorbed light or some other type of energy. Practically, it occurs when electrons of a substance relax to their ground electronic state after being excited to a higher electronic state by absorbing some type of energy. One important application of fluorescence is optical microscopy. In pursuit of high-resolution fluorescence imaging beyond diffraction limit, tip-enhanced fluorescence nano-imaging has been developed in the last decade. The concept of this tip enhancement is based on the enhanced light field localized at the apex of a metallic nanotip. This enhanced light field is originated from the resonant excitation of abundant electron oscillations that are

known as surface plasmons. The resonant surface plasmons can be excited by laser irradiation to a metallic nanotip at resonant wavelength. They produces extremely strong light field, which can enhance fluorescence if a sample is placed close to the nanotip. The enhanced light field is extremely confined to the metallic nanotip and its strength decreases exponentially as a function of distance from the metal surface. Thus, the effect of tip enhancement on fluorescence is dependent on tip-sample separation. The smaller tip-sample separation is, the larger fluorescence is enhanced. However, besides enhancement there is another phenomenon known as quenching occurring to diminish fluorescence intensity. Quenching happens when a metallic nanotip gets very close to or mostly in contact with a fluorescent sample. The excited electrons of the fluorescent sample supposed to relax through fluorescence emission can instantly transfer their energy to the metal surface. In contrast to the effect of tip enhancement, fluorescence is diminished more by the effect of tip quenching as tip-sample separation goes smaller. Therefore, there are two competing processes affecting fluorescence intensity when a metallic nanotip is induced to a fluorescent sample. As a result of tip-sample separation dependent enhancement and quenching, the strongest fluorescence intensity exists at a certain tip-sample separation. Till now, many studies have been done to decrease quenching effect by keeping a separation between tip and sample. However, the tip-sample separation was not so accurate to get the strongest fluorescence intensity. In this dissertation, I studied a technique to find out the optimal tip-sample separation. Through tip-sample separation control, tip-sample separation dependent enhancement and quenching of fluorescence intensity is detected and it obviously indicates the optimized tip-sample separation. By constructing optical nano-images through the fluorescence intensity at this optimized tip-sample separation, high-resolution tip-enhanced fluorescence images are obtained.

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

蛍光イメージングの分解能を向上させるため、金属ナノチップによるプラズモン増強効果を利用した研究が活発である。しかし、増強効果とは別に、金属ナノチップと蛍光分子がナノ以下の近距離に存在するとき、金属ナノチップは蛍光消光を同時に引き起こす。蛍光強度を最大化するためには、金属ナノチップと蛍光分子間の距離をナノメートル・オーダーで制御する必要がある。本学位申請論文は、チップ増強蛍光顕微鏡におけるプラズモン増強と消光に関する研究をまとめたものである。その成果は以下の通りである。

- 原子間力顕微鏡のタッピングモードを利用してチップ-試料間距離の動的制御を行っている。チップのタッピング振動と同期させたマルチチャネル Photon Counter を利用し、金属ナノチップ-試料間距離をナノメートル・オーダーで制御する技術を開発している。本手法により、チップ-試料間距離を 0.3 nm の精度、最大 110 nm の距離まで制御できることを見出している。
- 銀でコーティングしたシリコンチップを用い、単層カーボンナノチューブのラマン散乱光強度がチップ-試料間距離に依存して変化することを実証している。先端からのプラズモン増強電場が、チップ-試料間距離の関数として指数関数的に減衰曲線を示すことを明らかにしている。これは、蛍光シグナルにも同様の電場増強効果を及ぼすことが予想される結果である。さらに、近接場と遠方場のラマン信号を一度に検出しながら試料上でチップを走査し、遠方場からの信号を in situ で除去することで、12 nm の空間分解能で高コントラストなラマン画像を得られることを実証している。
- 量子ドットの蛍光強度のチップ-試料間距離依存性を検証した結果、増強効果と消光効果の両者を観察することに成功し、チップ-試料間距離が 5.7 nm で蛍光強度が最大となることを見出した。チップ-試料間距離を最適な位置に保った状態でチップ増強蛍光画像の測定を行った結果、チップ増強蛍光イメージを得ることに成功してい

る。また、得られたチップ増強近接場蛍光イメージから、チップ-試料間距離の精度と本手法の実用性について考察している。

以上のように、本学位申請論文はチップ-試料間距離をナノメートル・オーダーで制御する技術を確立しており、金属ナノチップによる蛍光の増強および消光効果について理論及び実験的に新たな知見を得ている。これらの成果は、蛍光分子イメージングへの応用を通じてナノ材料科学分野への貢献が期待できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。